

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
(ИНХС РАН)



119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20
Эл. почта: ips@ips.ac.ru; <http://www.ips.ac.ru>

ОКПО 02699518; ОГРН: 1027739824991;
ИНН: 7725009733; КПП: 772501001

15.10.2020 № 12103-65/2171.1-102

На № 12104-78.1/1011-7.с. от 13.10.20

Ученому секретарю
Диссертационного совета
Д 002.222.02

д.х.н. О.Л. Елисееву

Глубокоуважаемый Олег Леонидович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Викановой Ксении Владимировны на тему «Селективное восстановление карбонильных и нитросоединений водородом на гетерогенных катализаторах состава Pt/CeO₂-ZrO₂», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ» и направляет сведения об организации.

Приложение на 2 стр. в 1 экз.

ученый секретарь ИНХС РАН,

к.х.н., доц.



Ю.В. Костина — Костина Ю.В.

Сведения о ведущей организации по диссертационной работе
Викановой Ксении Владимировны «Селективное восстановление карбонильных и нитросоединений водородом на гетерогенных катализаторах состава Pt/CeO₂-ZrO₂».

Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук
Сокращенное наименование организации	ИНХС РАН
Адрес, телефон, официальный сайт	119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29 Телефон: +7 (495) 954-42-75 Сайт: http://www.ips.ac.ru/
Структурное подразделение, готовящее отзыв	Лаборатория 4 "Химии углеводов"
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	<ol style="list-style-type: none"> 1. Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenate fuel additives. Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Maksimov A.L., Bagdasarov L.N. // Fuel. 2016. V. 172. 2. Hydrogenation Processing of Oil Wastes in the Presence of Ultrafine Catalysts // Petroleum Chemistry. 2015. V. 55. No. 8. P. 667–672. Kh. M. Kadiev, A. E. Batov, A. U. Dandaev, M. Kh. Kadieva, N. V. Oknina, A. L. Maksimov. 3. M.V.Tsodikov, G.I.Konstantinov, A.V.Chistyakov, O.V. Arapova, M.A.Perederii "Utilization of petroleum residues under microwave irradiation", Chemical Engineering Journal, February 2016. 4. Chistyakov A., Tsodikov M., Zharova P., Gekhman A., Shapovalov S., Pasinskii A., Corbetta M., Manenti F. "PT-CONTAINING CATALYSTS FOR PRIMARY BIOMASS PRODUCTS CONVERSION INTO HYDROCARBONS, CHEMICAL" Chem. Eng. Transac., 2015, Vol. 43, 410-414 5. А.П. Солдатов, Г.Н. Бондаренко, Е.Ю. Сорокина. Хемосорбция и ассоциативная адсорбция водорода в углеродной наноструктуре, синтезированной на цеолитах //Ж. физ. Химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 306-311/ [Russian Journal of Physical Chemistry A. 2015. Vol. 89. № 2. P. 282-287]. 6. Никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы, полученные in situ в углеводородной среде, для гидрирования ароматических углеводородов. Сизова И.А., Сердюков С.И., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 4. С. 319-330. 7. Способ получения жидких углеводородных смесей путем гидроконверсии лигноцеллюлозной биомассы. Патент РФ №2556860, опубликован 2015 г. // С.Н. Хаджиев, Х.М. Кадиев, Л.А. Зекель, А.У. Дандаев. 8. Простые эфиры и ацетали - перспективные продукты нефтехимии из возобновляемого сырья. Максимов А.Л.,

Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 3 - 24.

9. V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, E. Taarning. Ethanol Conversion into Butadiene over Zr-containing Molecular Sieves Doped with Silver // Green Chem. 2015. V.17, P. 2552-2559

10. 10. А. В. Чистяков, П. А. Жарова, М. В. Цодиков, С. С. Шаповалов, А. А. Пасынский, В. Ю. Мурзин, А. Е. Гехман, И. И. Моисеев “ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ” ДАН, 2015, Т.460, 1-3

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

чл.-корр. РАН, д.х.н. А.Л. Максимов



« 16 » ноября 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Викановой Ксении Владимировны «Селективное восстановление карбонильных и нитросоединений водородом на гетерогенных катализаторах состава Pt/CeO₂-ZrO₂», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ

Диссертационная работа Викановой К.В. посвящена разработке новых каталитических систем с низким содержанием благородных металлов для реакций селективного гидрирования альдегидов, кетонов и нитроароматических соединений. Основной акцент в работе сделан на возможность получения спиртов и аминов различного строения с количественным выходом в мягких условиях, в том числе и при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода. Проведение реакций в мягких условиях не только способствует значительному снижению энергетических затрат, но и позволяет проводить получать продукты с высокой селективностью благодаря подавлению побочных реакций. Таким образом, новые селективные катализаторы для проведения реакций гидрирования карбонильной и нитрогруппы в мягких условиях могут стать достойной альтернативой известным гетерогенным каталитическим системам,

применяемым при более жестких условиях, а их разработка – важным шагом на пути к созданию современных высокоэффективных и экономичных производств.

В связи с этим разработка технологии селективного гидрирования карбонильных и нитросоединений в мягких условиях является актуальной задачей.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, приложения, списка литературы и списка используемых сокращений и условных обозначений. Список литературы содержит ссылки на 184 литературных источника. Текст диссертации изложен на 143 страницах, содержит 56 рисунков и 17 таблиц.

Глава 1 посвящена сравнению активности и селективности различных гетерогенных каталитических систем на базе переходных и благородных металлов в реакциях гидрирования различных карбонильных субстратов и нитроароматических соединений, а также сопоставлению условий их применения.

В **Главе 2** описаны методы приготовления носителей и катализаторов, указаны методики проведения реакций селективного гидрирования в двух режимах: при комнатной температуре и атмосферном давлении и при температуре 20 – 80 °С и давлении 0,5 МПа. Приведены методы физико-химических исследований синтезированных носителей и катализаторов.

В **Главе 3** проведена систематизация полученных результатов физико-химических исследований носителей катализаторов, а также экспериментальных данных по проведению реакций селективного гидрирования различных альдегидов, кетонов и нитросоединений.

Обсуждение результатов опирается на достоверно установленные факты, выводы соответствуют содержанию диссертации. Основные результаты изложены в высокорейтинговых журналах и апробированы на всероссийских

и международных конференциях. Диссертация является завешенным исследованием в рамках поставленных задач.

Научная новизна и практическая значимость заключается в создании новой технологии получения спиртов и аминов. В работе синтезирован ряд новых смешанных наноразмерных оксидных носителей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ с различным соотношением Ce:Zr, размером частиц от 4 до 10 нм и площадью удельной поверхности от 43 до 103 м²/г, на основе которых получены наноструктурированные гетерогенные каталитические системы с содержанием Pt 0,5 – 1% масс, а также системы с ультранизким содержанием платины: 0,025-0,25% масс. В ходе физико-химических исследований разработанных катализаторов обнаружено явление низкотемпературного спилловера водорода. Наблюдаемое поглощение водорода в области температур от -50 до 25 °С оказалось в 12 раз выше содержания Pt вследствие миграции хемосорбированного атомарного водорода с металла на носитель. Следствием данного эффекта стала высокая активность разработанных каталитических систем в низкотемпературных процессах гидрирования альдегидов, кетонов и нитросоединений. Количественные выходы соответствующих спиртов и аминов наблюдались при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода. Также в работе была впервые продемонстрирована активность нанесенных катализаторов Pt/CeO₂-ZrO₂ в реакции гидрирования карбонильных соединений при атмосферном давлении и температурах -15 - 0 °С. Впервые была показана высокая активность и селективность катализаторов с ультранизким содержанием платины 0.1 – 0.025% масс. в гидрировании альдегидов различного строения.

Тем не менее, в ходе изучения работы были отмечены следующие вопросы и замечания:

1. Спектры ТПВ-Н₂ для синтезированного катализатора 1%Pt/CZ кардинально отличаются от 1%Pt/CeO₂, причем мольное количество поглощенного водорода в случае 1%Pt/CZ оказалось выше почти в 12 раз мольного количества платины. При этом активность 1%Pt/CZ в гидрировании гексаналя

была сопоставимой с активностью 1%Pt/CeO₂, что не позволяет однозначно утверждать о влиянии спилловера водорода на активность Pt-катализатора.

2. Отсутствие наночастиц Pt в катализаторах 1%Pt/CZ и 0,5%Pt/CZ было установлено с помощью ПЭМ ВР. Для однозначного доказательства высокой дисперсности Pt в данных образцах следовало привести карты распределения элементов Pt наряду со снимками в обычном режиме. Анализ паттернов электронной дифракции также мог бы пролить свет на природу Pt частиц. Отсутствие крупных Pt частиц на выбранных участках не может служить однозначным доказательством данной теории.

3. Стабильность катализатора 1%Pt/CZ была изучена в серии экспериментов с рециклом. Результаты показали, что после 3-х последовательных экспериментов активность катализатора практически не изменилась. Однако для получения более полной картины о стабильности таких каталитических систем, следовало протестировать катализаторы в режиме непрерывного процесса гидрирования в течение 50-100 часов.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер, не снижают общей высокой оценки работы и не противоречат основным выводам и положениям, выносимым на защиту.

Диссертационная работа Викановой К.В. выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, написана хорошим литературным языком, приведенные в тексте таблицы и графики в полной мере отражают полученные результаты. Выводы диссертации обоснованы и полностью соответствуют экспериментальным данным.

Полученные результаты полностью отражены в 6 публикациях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. Автореферат диссертации полностью передает ее основное содержание.

Работа Викановой К.В. имеет существенное научное и теоретическое значение. Данное исследование делает вклад в понимание механизмов

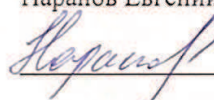
взаимодействия карбонильных и нитросоединений с нанесенными платиносодержащими катализаторами в условиях спилловера водорода.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в исследовательской и практической деятельности Института катализа им. Г.К. Бореского СО РАН, Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина, Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других научных центрах и организациях, занимающихся проблемой разработки катализаторов и каталитических процессов селективного гидрирования непредельных соединений.

Работа полностью соответствует требованиям пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Виканова Ксения Владимировна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ».

Отзыв подготовил:
Научный сотрудник ИХХС РАН
Кандидат химических наук (02.00.13 – нефтехимия)

Наранов Евгений Русланович

 16.11.2020

baranov@ips.ac.ru, тел. (495)647-59-27 (доб. 309)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИХХС РАН)


Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, дом 29

Электронная почта: tips@ips.ac.ru; director@ips.ac.ru

Web-страница: <http://www.ips.ac.ru/>

Подпись н.с., к.х.н. Е. Р. Наранова

заверяю

Ученый секретарь ИХХС РАН, к.х.н., доцент  Ю.В. Костина

